



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 02 808 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 08 F 10/02
C 08 F 2/34
C 08 F 2/38
C 08 F 4/28
// C 08 F 4/32

⑳ Aktenzeichen: P 41 02 808.2
㉑ Anmeldetag: 31. 1. 91
㉒ Offenlegungstag: 6. 8. 92

DE 41 02 808 A 1

㉑ Anmelder:
Leuna-Werke AG, O-4220 Leuna, DE

㉒ Erfinder:
Gutschalk, Bernd, O-4090 Halle-Neustadt, DE;
Zschoch, Werner, O-4801 Schellsitz, DE; Gebauer,
Manfred, Dr.; Gehrmann, Klaus, Dr.; Raschick,
Gerhard, O-4090 Halle-Neustadt, DE; Beer, Harald,
O-4020 Halle, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Ethylenhomo- und Ethylen copolymerisaten in Mehrzonenrohrreaktoren

⑤7 Gegenüber bisheriger Polymerisation bei verringertem Umsatz zur Herstellung von Produkten mit gleichmäßig hohem Gebrauchswertniveau oder einer Polymerisation mit hohem Umsatz unter Einschränkung der Produktqualität sollen ohne aufwendige technisch/technologische Maßnahmen Produkte mit hohem Gebrauchswertniveau bei gleichzeitig hohem Umsatz hergestellt werden.
Im Mehrzonenrohrreaktorverfahren bei 150 bis 250 MPa, bei 393 bis 603 K, in Gegenwart von Sauerstoff u. a. freie Radikale bildenden Verbindungen, Kettenreglern und ggf. Modifikatoren oder Comonomeren, bei Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 4 und 20 m/s, wobei mindestens der 1. Reaktionszone ein Vorheizer vorgeschaltet ist und entlang des Reaktors im Gegenstrom Heißwasser im Reaktoraußenmantel geführt wird, wird in der 1. Reaktionszone zwischen der Monomertemperatur unmittelbar vor der Peroxid-Dosierstelle (T_1) und einer Reaktortemperaturmeßstelle (T_2), die in einer Entfernung vom Ort der Temperaturmeßstelle (T_1) von 300 bis 320 L/D angeordnet ist, eine Temperaturdifferenz von 8 bis 30 K über eine im Bereich von 480 bis 498 K am Ort von (T_1) im Außenmantel angelegte Heißwasseraustrittstemperatur aus dem Reaktor (T_3) eingestellt.
Herstellung von Ethylenhomo- und -copolymeren.

DE 41 02 808 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Hochdruckmassepolymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyethylen und dessen Copolymeren mit verbesserten Eigenschaften in Mehrzonenrohrreaktoren, das unabhängig von der Zahl und Länge der Reaktionszonen angewendet werden kann.

Die Polymerisation von Ethylen nach dem Hochdruckmasseverfahren ist allgemein bekannt. Man arbeitet dabei in kontinuierlich betriebenen Rühr- oder Rohrreaktoren bei Reaktionsdrücken zwischen 150 und 350 MPa und bei Temperaturen zwischen 423 und 623 K. Die mittleren Verweilzeiten betragen üblicherweise 30 bis 120 Sekunden (Ullmann's Encyklopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, 1980, S. 169—178). Der erzielbare Umsatz und die Qualität der erzeugten Polyethylene werden dabei weitgehend von der Temperaturführung im Reaktor bestimmt, wobei der erzielbare Umsatz direkt proportional der abgeführten Wärmemenge ist. Je größer die durch den indirekten Wärmeaustausch über die Reaktorwand abgeführte Wärmemenge ist, desto höher kann der Umsetzungsgrad des Ethylens zu Polyethylen durch Erhöhung der Initiatorkonzentration bei sonst gleichbleibenden Bedingungen eingestellt werden. Es sind eine Reihe von Verfahren bekannt geworden, diese Reaktionswärme in möglichst großem Umfang abzuführen (vgl. z. B. DE-AS 14 95 107).

Nach diesem Verfahren ist es zwar möglich, vergleichsweise hohe Umsätze zu erzielen, nachteilig wirken sich aber die zwangsläufig tieferen Temperaturen der Reaktionsmischung in unmittelbarer Nähe der Reaktorwand aus. Es entsteht ein ungleichmäßiges Produkt mit erhöhtem hochmolekularem Anteil. Unter diesen Umständen kommt es zur Ablagerung von Wandbelägen auf der Innenseite des Reaktors, die unkontrolliert als hochmolekulare Bestandteile bzw. "Gele" in das Endprodukt gelangen und die Qualität herabsetzen (Stippen in Blasfolien oder Schmelzbrucherscheinungen beim Extrudieren).

Zur Vermeidung von Wandablagerungen an der Reaktorinnenwand sind ebenfalls mehrere Verfahren bekannt geworden, die entweder auf dem Prinzip der "Reizung" (periodische Druckabsenkung im Reaktor — vgl. z. B. US-PS 28 52 501), der generellen Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der Reaktionsmischung (DE-OS 25 13 851), oder dem Zusatz spezieller Modifikatoren beruhen. Dadurch wächst entweder der technisch-technologische Aufwand oder das Eigenschaftsbild der Polymeren verändert sich in unerwünschter Weise.

Die Eigenschaften von Hochdruckpolyethylen hängen bekanntlich in entscheidender Weise von der Molmassenverteilung ab (vgl. P. J. Perom u. a., Polymer Engineering and Science 12 (1972), 5, S. 340). Die Molmassenverteilung hingegen wird von der Anzahl der Langkettenverzweigungen beeinflusst (vgl. J. K. Bisley, Journal of American Chemical Society, 75, (1953), S. 6123—6127). Die Molmassenverteilung wie auch die Langkettenverzweigung sind recht komplexe Größen, die durch das Zusammenspiel aller Reaktionsteilschritte bestimmt werden. So wird die Molmassenverteilung durch die Kaltgasnachdosierung, die als wesentliche Maßnahme zur Umsatzsteigerung bekannt ist, verbreitert (G. Luft, Erdöl und Kohle — Erdgas — Petrochemie 31 (1978) 7, S. 317—322).

Es ist auch bekannt, daß die unzureichende Molmassenverteilung im Polyethylen verbessert werden kann durch ein insgesamt tieferes Temperaturniveau unterhalb des thermodynamisch möglichen Maximalwertes über den gesamten Reaktor (vgl. z. B. DD-PS 58 387 oder Ullmann's Encyklopädie der techn. Chemie 4. Auflage, Bd. 19 (1980) S. 173). Allerdings ist dabei eine spürbare Qualitätsverbesserung nur mit einer deutlichen Umsatzreduzierung erreichbar. Es sind weiterhin verschiedene Verfahren bekannt, nach denen Polyethylene mit besonders einheitlicher Struktur bzw. einer gezielt eingestellten molekularen Uneinheitlichkeit erhalten werden sollen. So sollen Polyethylene mit besonders einheitlicher Struktur erhalten werden durch die Einstellung und Regelung eines speziellen Temperaturregimes (vgl. DD-PS 1 60 224) oder durch Dosierung einer gleichbleibenden Konzentration an Kettenregler und in periodisch wiederkehrenden Zeitabständen sowie in Abhängigkeit von der Entstehung des Wandbelages im Reaktor eine zusätzliche erhöhte Kettenreglerdosierung (vgl. DD-PS 2 28 270).

Produkte mit breiter Molmassenverteilung und praktisch frei von sehr hochmolekularen Bestandteilen (DE-AS 18 07 493, DE-AS 19 08 962, DE-AS 19 08 963) werden erhalten, wenn die Reaktormaximaltemperatur der ersten Zone höher ist, als die der zweiten Zone, organische Hydroperoxide und Kettenregler mit geringen cs -Werten im Bereich von $2,0 \times 10^{-2}$ bis $1,0 \times 10^{-4}$ eingesetzt werden bzw. mit enger Molmassenverteilung und praktisch frei von hochmolekularen Bestandteilen (DE-AS 19 08 964), wenn die Reaktormaximaltemperatur der ersten Zone größer als die der zweiten Zone ist, organische Hydroperoxide und spezielle Kettenregler mit cs -Werten im Bereich $1,0 \times 10^{-2}$ bis $4,0 \times 10^{-1}$ eingesetzt werden.

Es ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenhomo- und Ethylencopolymeren in Mehrzonenrohrreaktoren mit verbesserten Produkteigenschaften und hohen Umsätzen vorgeschlagen worden, bei dem dem Reaktionsgemisch zwischen den einzelnen Reaktionszonen jeweils ein Frischgasstrom in einem bestimmten Mengenverhältnis zugesetzt wird und die Temperaturdifferenz zwischen dem aus jeder Reaktionszone austretenden Reaktionsgemisch und dem jeweils zugeführten Frischgas zwischen 130 und 210 K liegt.

Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, weitere technologisch einfache Modifizierungsmöglichkeiten eines herkömmlichen Polymerisationsverfahrens für die Herstellung von Ethylenhomo- und Ethylencopolymeren nach dem Rohrreaktorprinzip zu finden, so daß Polyethylene mit verbesserten Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaften bei gleichzeitig hohem Umsatz herstellbar sind.

Dieses Problem wird gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Ethylenhomo- und Ethylencopolymeren in Mehrzonenrohrreaktoren nach dem Hochdruckmassepolymerisationsverfahren mit verbesserten Produkteigenschaften bei hohen Umsätzen und Drücken von 150 bis 250 MPa sowie Temperaturen von 393 bis 603 K, in Gegenwart von Sauerstoff und anderen freie Radikale bildenden Verbindungen, Kettenreglern und ggf. Modifikatoren oder Comonomeren, bei Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 4 und 20 m/s, wobei mindestens der ersten Reaktionszone ein Vorheizer vorgeschaltet ist und entlang des Reaktors im Gegenstrom Heißwasser in einem Außenmantel geführt wird, das am Eingang der ersten Reaktionszone den Reaktor wieder verläßt, indem erfindungsgemäß in der ersten Reaktionszone zwischen der Monomertemperatur unmittelbar vor der Peroxid-

Dosierstelle (T_1) und einer Reaktortemperaturmeßstelle (T_2), die in einer Entfernung vom Ort der Temperaturmeßstelle (T_1) von 300 bis $320 \frac{L}{D}$ angeordnet ist, eine Temperaturdifferenz von 8 bis 30 K, vorzugsweise von 18 bis 28 K, über eine im Bereich von 480 bis 498 K, vorzugsweise 483 bis 493 K, am Ort von (T_1) im Außenmantel angelegte Heißwasseraustrittstemperatur aus dem Reaktor (T_3) eingestellt wird.

Eine Heißwasseraustrittstemperatur T_3 im erfindungsgemäß geforderten Temperaturbereich kann durch Mengen- bzw. Temperaturregelung der Heißwassereingangstemperatur in die erste Reaktionszone T_{HW} eingestellt werden.

Mittels der erfindungsgemäßen Lösung können im Langzeitbetrieb höhere Umsätze bei gleichzeitiger Erhöhung der Gebrauchswerte von Folien- und Profilgrundmaterial gefahren werden. Die sonst gemäß Stand der Technik notwendige Umsatzbegrenzung zur Herstellung hochwertiger Folienprodukte entfällt. Der Hersteller ist somit in der Lage, die Verfahrensökonomie wesentlich zu verbessern und den Aufwand an vergegenständlichter Arbeit zu senken.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert:

Vergleichsbeispiel 1

Nach einem radikalischen Hochdruckmassepolymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyethylen in einem Zweizonenrohrreaktor mit einem Rohrrinnendurchmesser D von 0,04 m und einem L/D -Verhältnis von 10500 : 1 in der ersten und 13 670 : 1 in der zweiten Reaktionszone werden 28 t/h propan- und sauerstoffhaltiges Ethylen mit einem Druck von 226 MPa in den Vorheizer vor der ersten Zone geführt und unmittelbar danach mit Bis-3,5,5-Trimethylhexanoylperoxid (I_1) initiiert und bis zu einer Maximaltemperatur von 558 K teilweise zu Polyethylen umgesetzt. Das am Zonenende eingespeiste Heißwasser mit einer Eintrittstemperatur T^{HW} in den äußeren Reaktormantel von 467 K wird durch Mengenregelung auf eine Außenmanteltemperatur am Ort von T_1 (unmittelbar vor der Peroxid-Dosierstelle) von 471 K (T_3) eingestellt. Zwischen T_1 und der in 300 L/D entfernten Reaktortemperaturmeßstelle T_2 wird eine Temperaturdifferenz von 3 K eingestellt. Das in der ersten Reaktionszone entstandene Reaktionsgemisch wird gekühlt und nach Mischung mit 28 t/h propan- und sauerstoffhaltigem Frischgas in einer zweiten Reaktionszone erneut mit I_1 , beginnend bei der Mischtemperatur, initiiert und bis zur gleichen Maximaltemperatur wie in der ersten Reaktionszone teilweise umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird nochmals mit im Gegenstrom fließenden Heißwasser gekühlt, teilweise entspannt, in einem Abscheidersystem in monomere und polymere Phase getrennt, wobei die monomere Phase gereinigt in den Kreislauf zurückgeführt und das Produkt über einen Extruder ausgetragen wird. Das entstandene Polyethylen hat bei einem Gesamtumsatz von 23,2% einem Schmelzindex bei 463 K von 0,30 g/10 min und eine Dichte von 920 kg/m³ bei 293 K. Es wird ein Polymerisationsgrad von 682 entsprechend einer zahlenmittleren Molmasse M_n von 19 100 g/mol und eine Produktuneinheitlichkeit

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1$$

von 15,0 erreicht.

Das so hergestellte Polyethylen ist bei einem in einer Knetkammer gemessenen Drehmoment (423 K, 30 min⁻¹) von 16,1 Nm thermomechanisch wenig belastbar und wenig homogenisierfähig. Das Produkt weist einen hohen Anteil an Folieninhomogenitäten auf. Die Temperaturbedingungen und die Produktkennwerte sind jeweils in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Vergleichsbeispiel 2

Bei einem radikalischen Hochdruckmassepolymerisationsverfahren des Ethylens im gleichen Zweizonenrohrreaktor wie in Vergleichsbeispiel 1 mit gleichen Maximaltemperaturen, gleicher Mischtemperatur und gleichem Kettenregler wird bei einer Heißwassereintrittstemperatur in den Reaktor von 480 K eine Heißwasseraustrittstemperatur T_3 von 507 K und eine Temperaturdifferenz zwischen T_1 und T_2 von 6 K eingestellt. Bei einem Reaktoreingangsdruck von 224,5 MPa wird mit dem Initiator I_1 und Sauerstoff bis zu den gewünschten Maximaltemperaturen initiiert. Dabei wird mit Hilfe der Kettenreglerdosierung ein mittlerer Schmelzindex von 0,25 g/10 min eingestellt. Unter diesen Prozeßbedingungen macht sich eine störende Pulsation in der Temperaturdifferenz zwischen T_1 und T_2 bemerkbar, die periodische Temperaturschwankungen am Zonenausgang verursacht, die weiterhin zu Umsatzverlusten und zu Schwankungen in den Produkteigenschaften führt. Bei einem mittleren Gesamtumsatz von 22,0% liegt das analog zu Vergleichsbeispiel 1 gemessene mittlere Drehmoment bei 17,1 Nm und weist einen mittleren Polymerisationsgrad von 721 entsprechend einer zahlenmittleren Molmasse von 20 200 g/mol und eine Produktuneinheitlichkeit von 13,4 auf.

Vergleichsbeispiel 3

Nach einem Hochdruckpolymerisationsverfahren des Ethylens im gleichen Reaktor und mit gleichen Reaktoreingangsdruck wie im Vergleichsbeispiel 1 wird die Temperatur T_3 auf 511 K bei T_1 von 437 K eingestellt. Die Heißwassereintrittstemperatur in die erste Reaktionszone beträgt 463 K. Die Temperaturdifferenz zwischen T_1 und T_2 wird auf 34 K eingestellt. Als Initiatoren werden neben Sauerstoff ein Gemisch aus I_1 und tert-Butylperbenzoat im Dosiermengenverhältnis von 4 : 1 eingesetzt, wobei die Maximaltemperaturen in beiden Zonen auf

583 K eingestellt werden. Das nach diesem Verfahren hergestellte Polyethylen mit einer Produktdichte von 920 kg/m^3 und einem mit Propan eingestellten Schmelzindex von $0,33 \text{ g/10 min}$ hat bei einem Polymerisationsgrad von 761 eine mittlere Uneinheitlichkeit U von 12,3 bei einem Umsatz von 21,4% und ein wie im Vergleichsbeispiel 1 bestimmtes Drehmoment von 15,7 Nm. Das Produkt ist thermomechanisch nur gering belastbar. Das Verfahren ist durch starke Temperaturschwankungen am Ausgang der ersten Reaktionszone und durch periodische Schwankungen der Mischtemperatur am Eingang der zweiten Reaktionszone gekennzeichnet, die von Ausstoßschwankungen begleitet werden und breite Toleranzgrenzen in den Produkteigenschaften liefern.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

In einem Zweizonenrohrreaktor mit der gleichen Reaktorgeometrie, dem gleichen Durchsatz und Durchsatzverhältnis, dem gleichen Reaktionsdruck, mit den Initiatoren I_1 und Sauerstoff, mit Propan als Kettenregler, mit gleichen Maximaltemperaturen in beiden Reaktionszonen, der gleichen Mischtemperatur und Heißwassereintrittstemperatur in den Reaktor wie im Vergleichsbeispiel 1 wird T_3 auf 483 K bei T_1 von 419 K eingestellt, wobei die Temperaturdifferenz zwischen T_1 und T_2 8 K beträgt. Bei annähernd gleichem Umsatz, gleichem Schmelzindex und gleicher Dichte wie im Vergleichsbeispiel 1 wird ein Polymerisationsgrad von 746, entsprechend einer zahlenmittleren Molmasse M_n von 20 900 g/mol bei einer Uneinheitlichkeit von 13,6 erreicht.

Das am gleichen Gerät und unter gleichen Bedingungen wie im Vergleichsbeispiel 1 gemessene Drehmoment an der Knetwelle beträgt für das so hergestellte Produkt 16,8 Nm (gleicher Schmelzindex!), ist somit während der Verarbeitung höher belastbar und besser homogenisierfähig. Der Folieninhomogenitätenanteil an der Gesamtproduktion liegt deutlich unter dem Niveau des Verfahrens nach Vergleichsbeispiel 1. Das Produkt zeichnet sich durch eine hohe Schlagbeanspruchbarkeit aus und ist besonders für Schwerlastfolien geeignet.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

Bei einem Hochdruckverfahren des Ethylens mit den gleichen Einstellwerten für die Maximaltemperaturen, Mischtemperatur, Reaktoreingangsdruck, Heißwassereintrittstemperatur, bei gleichem Kettenregler und Initiatoren wie im Vergleichsbeispiel 2 wird die Heißwasseraustrittstemperatur T_3 auf 493 K, und die Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ auf 25 K eingestellt.

Bei gleichem Schmelzindex und gleicher Dichte wie im Vergleichsbeispiel 2 wird ein Polymerisationsgrad von 836 entsprechend einer zahlenmittleren Molmasse von 23 400 g/mol und eine Produktuneinheitlichkeit von 11,5 bei einem nach Vergleichsbeispiel 1 in der Knetkammer bestimmten Drehmoment von 18,2 Nm erhalten. Auf Grund der geringen Temperaturschwankungen ist eine Umsatzerhöhung und ein ausgeglichenes Qualitätsniveau zu verzeichnen.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

Nach einem Hochdruckmassepolymerisationsverfahren analog zum Vergleichsbeispiel 3 mit gleichem Reaktoreingangsdruck, gleicher Heißwassereingangstemperatur in den Reaktor, gleichen Maximaltemperaturen, gleicher Mischtemperatur, gleichem Schmelzindex und gleicher Dichte, gleichen Initiatoren und Initiatorenmengenverhältnissen und gleichem Kettenregler wird T_3 auf 498 K und die Temperaturdifferenz zwischen T_1 und T_2 auf 23 K eingestellt.

Im Gegensatz zu Vergleichsbeispiel 3 wird ein Polymerisationsgrad von 850, eine Uneinheitlichkeit von 10,8 und ein Drehmoment von 16,7 Nm bei einem durch höhere Reaktortemperaturkonstanz erzielten Umsatz von 22,0% erreicht. Das so hergestellte Polyethylen zeichnet sich durch einen minimalen Anteil an Folieninhomogenitäten aus und ist besonders für die Verarbeitung zu Spezialfolien und PE-Rohren geeignet.

Tabelle

Bei- spiel	T ₁ (K)	T ₃ (K)	T _{HW} (K)	T ₂ -T ₁ (K)	Umsatz (%)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	U	Dreh- moment (Nm)	Schmelz- index (g/10 min)	
1	419	471	467	3	23,2	19,1	305	15,0	16,1	0,30	5
2	433	507	480	6	22,0	20,2	290	13,4	17,1	0,25	10
3	437	511	463	34	21,4	21,3	283	12,3	15,7	0,33	
4	419	483	467	8	23,3	20,9	305	13,6	16,8	0,30	
5	433	493	480	25	22,4	23,4	292	11,5	18,2	0,25	15
6	435	498	463	23	22,0	23,8	280	10,8	16,7	0,33	

Symbolverzeichnis:

T₁ - Monomertemperatur unmittelbar vor der Peroxid-Dosierstelle in der ersten Reaktionszone,T₂ - Reaktortemperatur in einem Abstand von T₁ zwischen 300 und 320 $\frac{L}{D}$,T₃ - Am Ort von T₁ im Außenmantel des Reaktors gemessene Heißwasseraustrittstemperatur,T_{HW} - Heißwassereingangstemperatur in die erste Reaktionszone,M_n - Zahlenmittlere Molmasse $\times 10^{-3}$,M_w - gewichtsmittlere Molmasse $\times 10^{-3}$,U - molekulare Uneinheitlichkeit $U = \frac{M_w}{M_n} - 1$,

Drehmoment: An einer Kneterwelle meßbarer Kennwert bei bestimmten Meßbedingungen (s. Vergleichsbeispiel 1).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethylenhomo- und Ethylencopolymeren in Mehrzonenrohrreaktoren nach dem Hochdruckmassepolymerisationsverfahren mit verbesserten Produkteigenschaften bei hohen Umsätzen und Drücken von 150 bis 250 MPa sowie Temperaturen von 393 bis 603 K, in Gegenwart von Sauerstoff und anderen freie Radikale bildenden Verbindungen, Kettenreglern und gegebenenfalls Modifikatoren oder Comonomeren, bei Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 4 und 20 m/s, wobei mindestens der ersten Reaktionszone ein Vorheizser vorgeschaltet ist und entlang des Reaktors im Gegenstrom Heißwasser in einem Außenmantel geführt wird, das am Eingang der ersten Reaktionszone den Reaktor wieder verläßt, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Reaktionszone zwischen der Monomertemperatur unmittelbar vor der Peroxid-Dosierstelle (T₁) und einer Reaktortemperaturmeßstelle (T₂), die in einer Entfernung vom Ort der Temperaturmeßstelle (T₁) von 300 bis 320 L/D angeordnet ist, eine Temperaturdifferenz von 8 bis 30 K über eine im Bereich von 480 bis 498 K am Ort von (T₁) im Außenmantel angelegte Heißwasseraustrittstemperatur aus dem Reaktor (T₃) eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Temperaturdifferenz (T₂-T₁) von 18 bis 28 K eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung der Temperaturdifferenz (T₂-T₁) über eine Heißwasseraustrittstemperatur (T₃) im Bereich von 483 bis 493 K erfolgt.

— Leerseite —